UNIVERSITE DE STRASBOURG — FACULTE DES SCIENCES

Série U
N° d'ordre : 135

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

PAR

YVES LONGI
INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. S.

Ire THÈSE : Études dans la chimie de l'Azote.

IIe THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 23 Janvier 1943 devant la Commission d'examen

MM. R. ROMANN, *président* ;
G. HUGEL, *examinateur* ;
A. CHRETIEN, *examinateur*.

IMP. GÉNÉRALE
Jean de Bussac
2, Cours Sablon, 2
Clermont-Ferrand

1943

UNIVERSITE DE STRASBOURG — FACULTE DES SCIENCES

Série U
N° d'ordre : 135

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

PAR

YVES LONGI
INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. S.

I^re^ THÈSE : Études dans la chimie de l'Azote.

II^e^ THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 23 Janvier 1943 devant la Commission d'examen

MM. R. ROMANN, *président* ;
G. HUGEL, *examinateur* ;
A. CHRETIEN, *examinateur*.

IMP. GÉNÉRALE
Jean de Bussac
2, Cours Sablon, 2
Clermont Ferrand

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

Doyen . . . . . : A. DANJON, professeur d'Astronomie.

Doyen honoraire . . : E. BATAILLON.

Professeurs honoraires : E. CHATTON — E. ESCLANGON — M. FRECHET — H. GAULT — M. GIGNOUX — L. HACKSPILL — C. HOUARD — E. de MARGERIE — G. RIBAUD — R. THIRY — E. TOPSENT — G. VALIRON — H. VILLAT.

Professeurs :

H. OLLIVIER. . . .	Physique générale.
E. TERROINE. . . .	Physiologie générale.
J. de LAPPARENT. . .	Minéralogie et Pétrographie.
G. DUBOIS.	Géologie et Paléontologie.
P. de BEAUCHAMP. .	Zoologie et Anatomie comparée.
L. BOUNOURE. . . .	Biologie générale.
R. ROMANN.	Chimie générale et Chimie physique.
G. FOEX.	Physique expérimentale.
A. KIRRMANN. . . .	Chimie organique.
H. WEISS.	Physico-chimie des hydrocarbures.
L. NEEL.	Physique générale.
G. HUGEL.	Chimie du pétrole.
R. HOCART.	Minéralogie.
A. ROUSSEL.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions.
R. BONNET.	Physique et Chimie biologiques.
A. CHRETIEN. . . .	Chimie minérale.
J. MARESQUELLE. .	Botanique.
H. FORESTIER. . .	Chimie.
N.	Botanique.
N.	Mécanique rationnelle.
N.	Chimie générale.
N.	Analyse supérieure.
N.	Physique du Globe.
N.	Mathématiques générales.

Maîtres de conférences :

J. ROTHE.	Physique du Globe.
Ch. SADRON.	Physique générale.
Ph. L'HERITIER. . .	Zoologie.
J. YVON.	Physique mathématique.
L. CAGNIARD. . . .	Physique du Globe.
A. HEE.	Botanique.
E. WOLFF.	Biologie générale.
Ch. EHRESMANN . .	Mathématiques.
Cl. CHABAUTY. . . .	Mathématiques générales.
N.	Chimie appliquée.

Secrétaire :

E. MARANDON.

A MON MAITRE

Monsieur André CHRETIEN

PROFESSEUR DE CHIMIE MINÉRALE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

A LA MEMOIRE DE MON GRAND-PERE

A MA MARRAINE

A MES GRANDS-PARENTS

A MES PARENTS

INTRODUCTION

Ce travail a été abordé fin septembre 1940. Il se présente d'une manière bien différente de celle que nous avions primitivement envisagée. Des difficultés variées dues aux circonstances, le manque de certains appareils de mesure, la pénurie de produits, nous ont obligé, plusieurs fois à nous attarder là où il n'était pas prévu et, au contraire, à laisser d'autres domaines.

Peu à peu, nos recherches se sont éloignées du plan primitif et se sont étendues dans plusieurs directions au lieu que de se rapporter au même problème. Telles qu'elles se présentent, elles paraîtront peut-être manquer d'unité.

L'ensemble, cependant, reste en rapport étroit avec le même compartiment de la chimie de l'azote et il est dominé par le besoin de préparer facilement de l'oxyde NO^2 pur.

Il comprend quatre parties :

La première concerne la mise au point d'une nouvelle méthode de dosage des azotites. Nous y avons été conduit par l'absence d'une méthode rapide et sûre malgré l'abondante documentation sur ce sujet.

La seconde partie est une étude sur la réduction de l'azotate de sodium par divers métaux. Nous recherchions une méthode de préparation de l'azotite qui nous faisait défaut, disposant d'azotate mais manquant d'ammoniac.

La troisième partie se rapporte à une méthode nouvelle de préparation de l'oxyde d'azote NO, des plus commodes.

La quatrième partie, enfin, est un essai de préparation d'azotates métalliques anhydres à partir de l'oxyde NO^2 en solution organique.

Nous avons utilisé pour les oxydes N^2O, NO, NO^2, la dénomination stœchiométrique recommandée par le Rapport de la Commission de Réforme de la Nomenclature de Chimie Inorganique de 1940 (1) (*).

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de l'Institut de Chimie de Strasbourg, replié à Clermont-Ferrand, sous la direction de M. André Chrétien, professeur.

J'exprime à mon maître ma plus profonde reconnaissance pour l'honneur qu'il m'a fait en m'acceptant comme collaborateur. Son appui incessant m'a permis de surmonter les nombreux obstacles — la plupart dus aux circonstances — que j'ai rencontrés. Les années passées si vite dans son laboratoire compteront, malgré les incommodités inévitables d'une installation provisoire, parmi mes plus chers souvenirs.

(*) La bibliographie est rassemblée page 53.

CHAPITRE I

NOUVELLE METHODE DE DOSAGE DES AZOTITES

Le dosage des azotites a fait l'objet d'innombrables recherches. Les méthodes préconisées reviennent, pour la plupart, à une oxydation de l'azotite, à une réduction avec dégagement gazeux, ou à une diazotation permettant un dosage colorimétrique.

Une étude comparative de diverses méthodes a été faite par différents auteurs. Les conclusions ne sont pas toujours concordantes. C'est le cas notamment pour la manganimétrie, ainsi qu'il résulte des mémoires récents de R. Cool et J. Yoe, 1933 ([2]), K.-M. Pandalai et G. Gopalarao, 1934 ([3]), J. Bureau, 1937 ([4]). L'ensemble de ces trois mémoires donne une bonne énumération des principales méthodes utilisées. D'après le premier, il existe trente-et-une méthodes de dosage volumétrique des azotites.

Il est à peu près certain que toutes ces méthodes sont d'une exécution délicate, soit en raison de la technique qu'elles nécessitent (méthodes avec dégagement gazeux), soit parce que leurs conditions d'application rigoureuse sont très resserrées (manganimétrie spécialement). C'est peut-être là l'explication de certains résultats incohérents dans la chimie des azotites, même dans le cas de travaux récents.

Les méthodes par oxydation (la manganimétrie surtout) ont le grand avantage de la simplicité. Mais la nécessité d'opérer en solution fortement acide rend le dosage toujours précaire par suite de l'oxydation-réduction plus ou moins grande de l'acide azoteux.

Nous utilisons comme sel étalon l'azotite de sodium.

Ce sel est préparé à partir du produit « Prolabo R.P. ». Une dizaine de recristallisations par refroidissement jusqu'à 0° de la solution saturée à l'ébullition, combinées avec des clairçages donnent un sel anhydre parfaitement blanc. Cette purification est efficace étant donnée la variation relativement grande de la solubilité de l'azotite de sodium (41,65 g.p. 100 à —5°1, 61,5 g.p.100 à 99°9). Au-dessous de —5°1, un hémihydrate cristallise (Bureau) (4).

On utilise traditionnellement, comme étalon, l'azotite d'argent. Ce sel est cependant peu favorable. Il cristallise en fines aiguilles qui donnent un feutrage difficile à sécher et à pulvériser. De plus, séché, il s'altère rapidement à la lumière et devient jaune, gris, puis noir.

Nous avons obtenu un sel parfaitement blanc en le préparant à l'abri de la lumière solaire (lumière verte de préférence).

Avant nous, R. Cool et J. Yoe (2), puis W. Reindollar (5), ont préconisé l'emploi de l'azotite de sodium comme étalon à la place de l'azotite d'argent.

Nous avons cherché à mettre au point une méthode de dosage des azotites, d'une exécution simple, utilisable dans des conditions limites relativement espacées.

Après des essais nombreux et variés, nous adoptons une méthode argentimétrique.

Description de la méthode

L'azotite d'argent, relativement soluble dans l'eau (2,77 g. par litre à 15°) (6), est pratiquement insoluble dans l'alcool à 95° qui dissout l'azotite de sodium.

L'azotite d'argent est précipité au sein d'une quantité donnée d'une solution alcoolique d'azotate d'argent en excès, puis séparé par filtration. L'argent en excès est dosé par la méthode classique de Charpentier-Volhard (emploi d'une solution titrée de sulfocyanure d'ammonium et d'alun de fer comme indicateur).

La précipitation est faite à la température du laboratoire. La solution alcoolique d'azotite de sodium (de 80 à 120 mg.), est ajoutée par écoulement normal d'une pipette de 20 cm^3, à

25 cm³ d'une solution alcoolique N/10 d'azotate d'argent. On laisse reposer 15 minutes à l'abri de la lumière, puis le précipité d'azotite d'argent est séparé sur un filtre de verre fritté Pyrex 172.213 et lavé rapidement à l'alcool à 95° pour enlever la solution mère.

La précipitation de l'azotite d'argent est faite en solution neutre. Le sel est, en effet, facilement soluble dans l'acide acétique et dans l'acide azotique même dilués. En solution alcaline, il y a précipitation d'oxyde d'argent. Le bleu de bromothymol, qui vire pour un domaine de pH allant de 6,0 à 7,6, est un indicateur coloré convenant bien pour une neutralisation éventuelle de la prise d'essai.

Remarque. — Le dosage de l'argent par la méthode Charpentier-Volhard n'est nullement gêné par le milieu alcoolique dans lequel nous opérons, bien au contraire. Le virage du sulfocyanure est beaucoup plus net qu'il ne l'est en solution aqueuse.

Résultats

1) Dosage de l'azotite en l'absence d'azotate.

Nous avons étudié successivement l'influence de la concentration de l'azotite, du volume total, de la température, et du degré alcoolique.

Concentration de l'azotite.

Le tableau suivant rassemble les nombres de deux séries d'expériences. Chacune de ces séries correspond à un même volume total : 45 cm³ pour la première et 35 cm³ pour la seconde.

	Azotite mis	Azotite trouvé	Différence	Erreur p. 100
I	0,0789 g.	0,0735 g.	— 0,0054	6,99
	0,0400	0,0348	— 0,0052	13,00
	0,0200	0,0145	— 0,0055	27,50
	0,0080	0,0037	— 0,0053	66,2
II	0,0394	0,0363	— 0,0031	7,94
	0,0200	0,0170	— 0,0030	15,00
	0,0100	0,0068	— 0,0032	32,00

On voit que le résultat du dosage est toujours par défaut. A volume constant, la différence entre l'azotite mis en œuvre et l'azotite trouvé est très sensiblement indépendante de la quantité d'azotite mise en œuvre qui peut varier dans le rapport de 1 à 10 (les quantités utilisées sont 8 mg. et 80 mg.). Cette différence dépend du volume total.

Dans le cas le plus favorable, l'erreur relative est encore voisine de 7 p. 100. Il est nécessaire de faire intervenir une correction.

Volume total.

A 25 cm^3 d'une solution alcoolique d'azotate d'argent N/10, on ajoute respectivement 5, 10, 15, 20, 25 cm^3 d'une même solution alcoolique d'azotite.

Volume total	Azotite mis	Azotite trouvé	Différence	Erreur p. 100
30 cm^3	0,0197 g.	0,0173 g.	— 0,0024	12,15
35	0,0395	0,0364	— 0,0031	7,65
40	0,0591	0,0547	— 0,0044	7,45
45	0,0790	0,0736	— 0,0054	6,85
50	0,0985	0,0923	— 0,0062	6,30

Le résultat du dosage est, ici encore, toujours par défaut. Mais, contrairement à la concentration de l'azotite, le volume total influe sur l'erreur absolue.

L'erreur absolue augmente linéairement quand le volume total augmente. (Courbe IV, fig. 1).

Température.

Nous avons constaté à différentes reprises que le dosage de l'azotite conduit au même résultat quand la température varie dans les limites des variations du laboratoire : de — 5° à + 20°.

Ce fait s'explique par l'insensibilité relative de la solubilité de l'azotite d'argent, à la variation de température au-dessous de 30° ; la solubilité reste très faible.

Degré alcoolique.

Son influence est insensible quand le titre du solvant utilisé pour l'azotite et le réactif (azotate d'argent) varie dans les limites courantes des « alcools bon goût » commerciaux : de 96° à 92°.

Par contre, l'erreur absolue augmente rapidement quand le dosage est fait dans un milieu insuffisamment riche en alcool, comme le montrent les deux séries d'expériences suivantes :

1° L'azotite de sodium est dissout dans l'alcool aqueux : solution à 0,78 p. 100 d'azotite contenant 75 p. 100 d'alcool :

Volume total	Azotite mis	Azotite trouvé	Différence	Erreur p. 100
30 cm³	0,0395 g.	0,0354 g.	— 0,0041	10,4
35	0,0789	0,0725	— 0,0064	8,4
40	0,1184	0,1104	— 0,0080	6,75
45	0,1579	0,1479	— 0,0100	6,35

L'erreur absolue augmente linéairement quand le volume total augmente (courbe II, fig. 1).

2° L'azotite est dissout dans l'eau : solution à 0,5 p. 100 d'azotite (points ●) et solution à 0,68 p. 100 (points O).

Volume total	Azotite mis	Azotite trouvé	Différence	Erreur p. 100
30 cm³	0,0340 g.	0,0300 g.	— 0,0040	11,8
35	0,0680	0,0595	— 0,0085	12,6
40	0,1020	0,0875	— 0,0145	14,2
35	0,0516	0,0428	— 0,0088	17,15
50	0,1290	0,1040	— 0,0250	19,4

L'erreur absolue est devenue considérable. Elle augmente encore linéairement avec le volume. (Courbe III, fig. 1).

Conclusion.

Parmi les différentes conditions expérimentales, une seule : le volume total, influe sur le résultat du dosage. De nombreux essais le montrent.

Par suite, il suffit de faire la correction correspondant à ce volume.

Cette correction est sûre puisque la variation est linéaire.

2) Dosage de l'azotite en présence d'azotate.

La solution alcoolique d'azotite de sodium utilisée pour le dosage (200 mg. p. 100 cm³ d'alcool) est saturée d'azotate de sodium à 20°, température du laboratoire.

On fait une série de dosage de l'azotite dans cette solution pour un volume total allant de 30 cm³ à 50 cm³.

Voici les nombres :

Volume total	Azotite mis	Azotite trouvé	Différence	Erreur p. 100
30 cm³	0,0100 g.	0,0065 g.	— 0,0035	35
35	0,0200	0,0152	— 0,0048	24
40	0,0300	0,0238	— 0,0065	20
45	0,0400	0,0325	— 0,0075	18
50	0,0500	0,0411	— 0,0089	17,8

Le dosage est toujours par défaut. L'erreur absolue augmente linéairement quand le volume total augmente. (Courbe I, fig. 1).

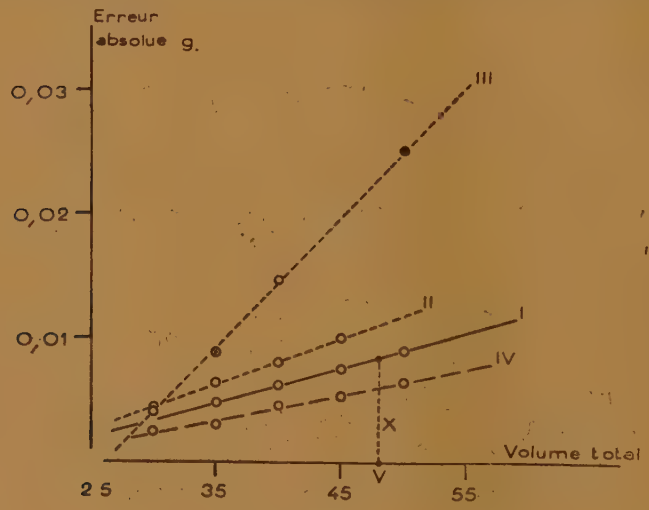

Fig. 1

A volume égal, l'erreur est plus grande qu'en l'absence d'azotate. Elle augmente de 50 p. 100, passant de 0,0054 g. à 0,0075 g. pour le volume total utilisé couramment : 45 cm³.

Par suite, nos dosages d'azotite se faisant toujours en présence d'azotate, une correction est nécessaire. Elle revient à ajouter

à l'azotite trouvé par le dosage, l'azotite correspondant à l'ordonnée x (fig. 1) pour le volume total v qui est connu.

3) Dosage d'azotites en milieu alcalin.

Le mélange solide contenant de la soude (cas de la réduction de l'azotate par le calcium) est épuisé par de l'alcool à 95° en présence d'une trace de bleu de bromothymol solide. La solution est additionnée d'une solution alcoolique diluée d'acide acétique jusqu'à virage du colorant.

La petite quantité d'acétate de sodium introduit ainsi dans la solution n'influe nullement sur le dosage.

Remarque. — L'alcool commercial bon goût contient très souvent de l'aldéhyde. La solution décinormale d'azotate d'argent garde alors un titre fixe après 15 jours.

Ainsi après six mois, le facteur de correction n'avait varié que d'une unité de la troisième décimale.

Nous avons fait des essais en vue de doser l'azotite de sodium par diverses méthodes autres que la précédente.

a) *Dosage manganimétrique.* — La solution d'azotite est versée à la burette dans un volume donné d'une solution de permanganate N /10 acidulé par de l'acide sulfurique, dilué dans un volume total de 150 cm³ et tiède (50°). Solution d'azotite à 1,153 g. p. 100.

Six dosages sont faits successivement dans des conditions aussi voisines que possible. Voici les résultats :

Volume MnO^4K cm³	azotite théorique g. p. 100	Volume Azotite utilisé	Azotite trouvé g p.100	Erreur g. p. 100
25	1,153	9,0 cm³	1,151	0,2
25	1,153	9,35	1,114	3,7
25	1,153	9,35	1,114	3,7
25	1,153	9,6	1,087	6,0
25	1,153	9,75	1,0715	7,5
25	1,153	9,9	1,055	9,1

Les nombres qui correspondent à une même prise d'essai sont donc très dispersés. Le résultat est toujours par défaut.

Il y a perte d'acide azoteux au contact du permanganate acidulé.

Il nous paraît prudent, si l'on utilise la manganimétrie pour le dosage des azotites, de faire une série de dosages pour une même prise.

b) *Dosage gravimétrique.* — Parmi les très nombreux modes de dosage des azotites qui ont été proposés, nous n'en avons rencontré qu'un qui procède par gravimétrie.

Il utilise la 2-4-diamino 6-oxypyrimidine en milieu légèrement sulfurique : un dérivé isonitrosé précipite (Hahn) (7).

Nous avons fait le dosage en répétant strictement les indications données par Hahn.

Le précipité est toujours d'une très grande finesse. Il traverse en grande partie un filtre en verre fritté d'Iéna G. 4. Nous ne sommes pas parvenu à l'éviter, malgré divers essais utilisant les procédés connus pour augmenter la grosseur des précipités.

Nous n'avons pas trouvé de réactif précipitant des azotites utilisable.

CHAPITRE II

ETUDE SUR LA REDUCTION DE L'AZOTATE DE SODIUM PAR DIVERS METAUX

L'une des réactions les plus classiques de la Chimie Minérale est la décomposition des azotates par élévation de température signalée par Scheele dès 1772.

Cette décomposition se fait avec dégagement gazeux et donne un résidu dont la nature dépend beaucoup des conditions expérimentales (température et pression) et du métal de l'azotate. L'azotite, qui est considéré comme le produit intermédiaire normal, n'apparaît guère que pour les azotates alcalins et alcalino-terreux.

De plus, le rendement de la formation de l'azotite est toujours faible. Il ne dépasse par 50 p. 100 pour l'azotate de sodium et s'abaisse à 15 p. 100 pour l'azotate de calcium (M. Oswald) ([8]).

On a fait intervenir les réducteurs les plus variés (corps simples, gaz, corps composés, minerais), cherchant à faciliter et à régulariser la réaction, en vue de préparer avec un bon rendement l'azotite de sodium, produit industriel. La bibliographie sur ce sujet est vraiment encombrée de mémoires et de brevets. L'encyclopédie d'Ullmann en donne une bonne énumération ([9]).

En réalité, la pyrogénation des azotates est un phénomène assez complexe, même pour les sels alcalins. De nombreuses réactions interviennent, comme l'a montré M. Oswald en 1913 ([8]). L'azotite de sodium et l'azotite de potassium obtenus

ainsi sont toujours souillés par de l'azotate, de l'alcali et du carbonate surtout, même si l'on fait intervenir un réducteur. Les produits commerciaux considérés comme purs ne renferment guère que 90 p. 100 d'azotite.

L'ancienne méthode (Fischer, 1830) ([10]), de fabrication de l'azotite par pyrogénation de l'azotate de sodium ou de potassium en présence de plomb, qui fournit corrélativement de la litharge, a été souvent modifiée jusqu'à ces toutes dernières années ([11]) ([12]) ([13]) ([14]).

Elle seule, des méthodes par voie sèche de fabrication de l'azotite, avait pu subsister. C'était la moins défavorable. Cependant, elle présente de graves inconvénients techniques et économiques : densité élevée et prix du réducteur, température de régime voisine de 500°, entre autres.

L'évolution moderne de la fabrication de l'acide azotique rendant disponible des vapeurs nitreuses a permis la réalisation de la synthèse par voie humide des azotites. Les vapeurs nitreuses sont absorbées par une solution de soude ainsi que Gay-Lussac ([15]) l'a indiqué dès 1816, bien avant Divers (1890), qui en a généralement la primauté.

Le beau travail récent de Bureau ([4]) a montré que l'opération est délicate et fixé les conditions optimum de la formation de l'azotite. Il est possible d'obtenir une solution d'azotite exempt d'azotate.

La fabrication des azotites par voie sèche tend à disparaître au profit de la fabrication par voie aqueuse. Mais cette méthode n'est applicable qu'aux azotites alcalins et alcalino-terreux. Les azotites facilement hydrolysables donnent des azotates par des réactions parasites : « oxydation-réduction » de l'acide azoteux entre autres.

Ainsi Bureau reprend la vieille méthode (Lang, 1863) ([16]) ([17]) ([18]) ([19]) ([20]) de double décomposition en solution aqueuse, pour préparer les azotites de Ag, Cu^{II}, Gl, Mg, Zn, Cd, Hg^{II} et Pb. Tous ces sels sont obtenus avec de faibles rendements.

Les azotites particulièrement fragiles à l'eau, comme ceux de fer et d'aluminium, sont inaccessibles.

La méthode de double décomposition par voie humide à partir de l'acétate décrite par Duval ([21]) dans sa thèse laissait espérer la solution du problème de préparation des azotites. Mais Le Boucher ([22]) n'a pas pu reproduire l'azotite de nickel

et Herrera ([23]) n'a pas pu reproduire celui de cobalt. Plus récemment, J. Bureau ([4]) n'a réussi à obtenir par cette méthode ni l'azotite de cuivre ni l'azotite de zinc.

Nous nous sommes demandé si une méthode de réduction à sec des azotates réalisable à « basse température » ne serait pas intéressante.

Dans ce but, nous avons fait une étude sur la réduction de l'azotate de sodium fondu. Le calcium, le cuivre, et le fer, dont l'activité comme réducteur n'est d'ailleurs pas comparable, nous ont paru convenir plus spécialement. Le calcium, réducteur très actif de faible densité, le fer réducteur relativement peu énergique à « basse température », et le cuivre, réducteur doux, permettaient de trouver la solution la plus favorable sous réserve de l'intervention de phénomènes perturbateurs.

Mode opératoire

La température de fusion de l'azotate est abaissée par addition d'azotite de sodium. Le mélange mis en œuvre renferme toujours les deux sels à poids égaux. On en utilise 4 g. Ce mélange simule le corps pur par suite de la cristallisation au refroidissement d'une solution solide renfermant elle aussi les deux sels à poids égaux. La température de fusion correspond alors à un minimum : 221°5 (Bruni) ([24]).

Le mélange salin est contenu dans un godet d'acier placé dans la partie médiane d'un four électrique vertical à enroulement. Le four est maintenu à 250° ±2° par un régulateur à fil dilatable.

Le réducteur est ajouté par portions variables en quantité suivant son activité : 1 dg. seulement pour le calcium, 5 dg. pour le cuivre. Sinon, la réaction entraîne un échauffement pouvant aller jusqu'à l'incandescence avec projections de matières, au moins pour le fer et surtout le calcium.

Pour chaque réducteur considéré, plusieurs séries d'expériences sont faites. Après chaque expérience, l'azotite présent dans le produit de la réaction est déterminé par un dosage.

On suit la variation du rendement avec différentes variables : quantité relative de réducteur ajouté principalement, nature de l'atmosphère ambiante, présence de corps étrangers dans le mélange salin.

Le rendement est compté à partir de l'azotite formé par

rapport à l'azotite correspondant au réducteur mis en œuvre. L'azotite théorique est calculé en admettant la réaction simple :

$$NO^3Na + M_{II} \longrightarrow NO^2Na + MO$$

Il croît proportionnellement à la quantité de réducteur, puis reste fixe dès que celle là atteint la valeur stœchiométrique.

L'azotate utilisé est le produit « Prolabo R.P. » L'azotite est le produit « Prolabo pur ». Ce dernier est soumis à deux recristallisations avec clairçages.

CALCIUM

Le calcium utilisé nous a été aimablement fourni par la Société d'Electrochimie. C'est un produit affiné qui titre 98,5 p. 100 de Ca libre. Il se râpe facilement avec une râpe à bois. On utilise ce qui passe au tamis de 60 mailles par cm^2.

Une addition au mélange fondu, d'un dg. de calcium est faite toutes les trois heures. Après 3 heures, la totalité du calcium précédemment ajouté est entré en réaction.

Une addition plus importante donnerait une accumulation locale du calcium qui produirait un échauffement entraînant une incandescence.

L'opération est faite dans une atmosphère d'azote sec. Ce gaz traverse la chambre à réaction à faible débit.

En opérant dans l'air, le rendement serait abaissé d'environ 10 p. 100 comme le montrent les deux essais suivants poursuivis d'une manière identique. Le calcium utilisé correspond à la quantité stœchiométrique : 1 g. de calcium pour 2 g. d'azotate.

Azotite théorique	Azotite formé		Rendement (p. 100)	
	dans l'azote	dans l'air	dans l'azote	dans l'air
1,62 g.	0,75 g.	0,55 g.	45,7	34,0

En opérant dans l'azote, on diminue notablement les risques d'incandescence ce qui permet des additions de calcium plus fortes.

1) Influence de la quantité de calcium.

Une série de six expériences a été faite, chacune d'elles en double au moins. La plus grande quantité de calcium utilisée est double de la quantité stœchiométrique.

La quantité d'azotite formée augmente d'abord avec la quantité de calcium, puis elle s'abaisse. Le rendement en azotite suit une marche analogue.

Il existe donc une quantité optimum de calcium donnant une quantité maximum d'azotite et par suite un rendement maximum en azotite.

Le rendement maximum est de 76 p. 100.

Il ne correspond pas à la quantité stœchiométrique de calcium qui est de 1 g. On atteint le rendement maximum avec 0,75 g. de calcium.

g. Calcium mis en œuvre	NO^2Na théorique	NO^2Na formé	Rendement p. 100
0,5	0,89	0,166	20,5
0,65	1,05	0,261	24,8
0,75	1,22	0,92	76,0
1,0	1,62	0,85	52,4
1,5	1,62	0,66	40,7
2,0	1,62	0,40	24,7

La courbe qui traduit la variation de la quantité d'azotite formé en fonction de la quantité de calcium mise en œuvre présente une partie montante et une partie descendante se raccordant en un point très anguleux pour la quantité optimum de calcium (I, fig. 2). La courbe II correspond à la réaction :

$$NO^3Na + Ca \longrightarrow NO^2Na + CaO$$

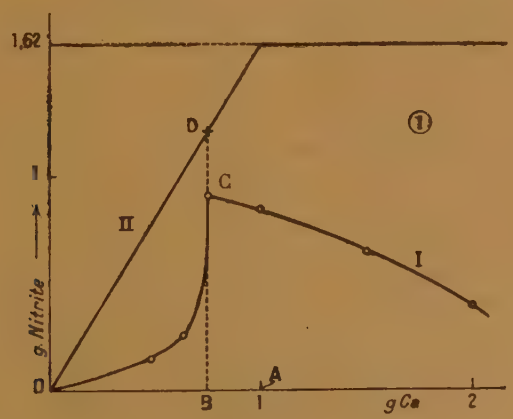

Fig. 2

L'allure de la courbe I est l'indice de l'intervention d'un phénomène perturbateur qui l'emporte de plus en plus à mesure que la quantité de calcium dépasse davantage la quantité optimum. On le voit plus nettement encore sur la courbe du rendement (fig. 3).

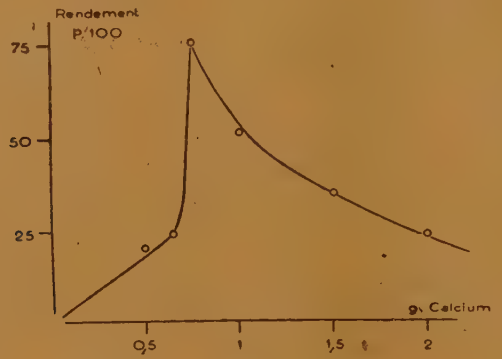

Fig. 3

a) *Le calcium détruit l'azotite.* — L'action du calcium sur le mélange salin utilisé produit un dégagement gazeux incolore qui s'amplifie à mesure que la quantité de calcium augmente. Le gaz est de l'azote.

D'autre part, un examen du produit solide de la réaction montre qu'il renferme de la chaux et de la soude. En effet, sa solution aqueuse est fortement alcaline et elle est neutralisée par de l'acide chlorhydrique successivement en présence de phénolphtaléine (chaux), puis d'hélianthine (soude).

De plus, le résidu solide est soluble dans l'eau sans dégagement gazeux, ce qui exclut la présence du sodium libre.

Ces faits concordent, qualitativement pour le moins, pour montrer que l'azotite de sodium est réduit à 250° par le calcium :

$$2\,NO^2Na + 3\,Ca \longrightarrow N^2 + Na^2O + 3\,CaO$$

En l'absence de calcium, l'azotite de sodium est stable à la température considérée. Il fond à 282° seulement et ne commence à se décomposer qu'à 370° à l'air libre (Bureau) ([4]) ou à 320° dans le vide d'une trompe à vapeur de mercure (M. Oswald) ([8]). Il donne dans ce domaine de température un mélange gazeux dans lequel domine l'oxyde d'azote NO.

Le dosage de la soude dans le résidu de la réaction permet de déterminer la quantité d'azotite détruit ; l'azotate inaltéré par le calcium s'en déduit.

Le tableau suivant rassemble les résultats :

g. Calcium mis en œuvre	g. Azotite détruit (dosage NaOH)	g. Azotate inaltéré
0,5	0,20	1,55
0,75	0,057	0,79
1,0	0,30	0,58
1,5	0,77	0,245
2,0	1,60	0,02

L'azotite détruit augmente régulièrement en même temps que le calcium mis en œuvre ; corrélativement, l'azotate restant va en diminuant (fig. 4). L'azotate disparaît pour un excès de calcium double de la quantité stœchiométrique. Cependant le rendement en azotite est tombé à 0,25 p. 100 par suite de la prédominance de plus en plus grande de la réaction parasite de destruction de l'azotite.

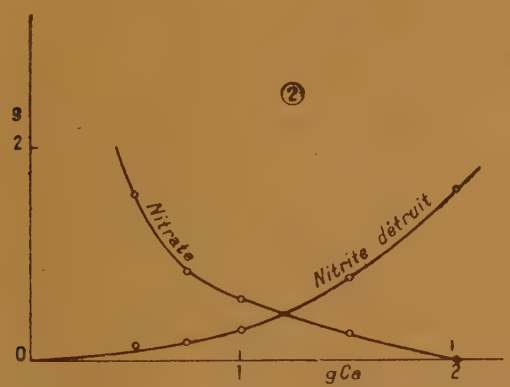

Fig. 4

b) *La chaux catalyse la réduction de l'azotite par le calcium.* — De nombreux essais qualitatifs nous ont toujours montré que la réduction de l'azotite par le calcium devient très active en présence de chaux. Ainsi, de la chaux et de l'azotite sont mélangés, avec ou sans azotate, en proportions variables jusqu'à parties égales. Le mélange est chauffé jusqu'à fusion des sels. Il y a incandescence, et même déflagration en l'absence d'azotate, dès la première addition de calcium.

La chaux produite par la réaction intervient dans ce sens.

En effet, si l'opération de réduction de l'azotate est faite dans le gaz carbonique qui fixe la chaux formée, la quantité d'azotite obtenue est réduite au 1/10 environ.

Les expériences faites dans le gaz carbonique, qui n'altère pas le mélange salin mis en œuvre, donnent un résidu pratiquement exempt de soude et la quantité d'azotite reste sensiblement fixe. Par suite, la réduction de l'azotate en azotite est devenue très lente, ainsi que la destruction de l'azotite.

Voici seulement deux expériences qui mettent ces faits en évidence :

Azotite théorique	Azotite formé	Rendement p. 100
1,62 g.	0,1 g.	5,6
1,62	0,05	3,0

La chaux catalyse donc la réduction de l'azotate en azotite. Elle catalyse aussi la réduction de l'azotite. Le carbonate de calcium apparaît comme insoluble dans le mélange salin fondu.

Si pour chaque addition de calcium, on additionne l'azotite *trouvé* (dosage direct) et l'azotite *détruit* (dosage de la soude), on a l'azotite *formé* à partir de l'azotate.

L'azotite formé augmente avec le calcium ajouté jusqu'à une quantité de calcium égale à 2,5 fois la quantité stœchiométrique. A ce moment, il correspond exactement à la transformation totale de l'azotate en azotite (fig. 5). Au même instant, l'azotate résiduel a totalement disparu dans le produit de la réaction.

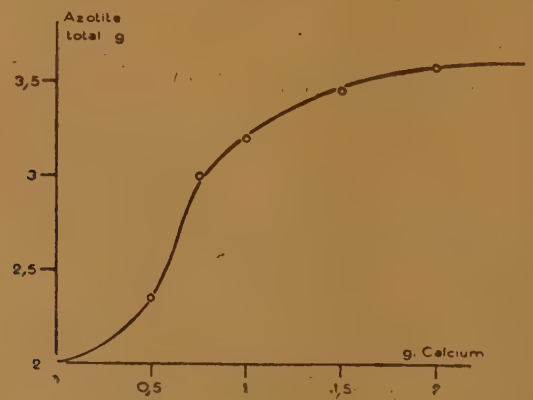

Fig. 5

Tous ces résultats concordent pour montrer que l'azotate est d'abord réduit en azotite qui est ensuite réduit en azote, partiellement si la quantité de calcium est insuffisante. La réduction de l'azotate et la réduction de l'azotite sont deux réactions simultanées avec le mélange salin d'azotate et d'azotite mis en œuvre.

L'allure de la courbe (fig. 3) qui traduit la variation du rendement en azotite avec la quantité de calcium ajouté met en évidence tous ces phénomènes : partie montante caractérisant une réaction autocatalytique, restant toujours au-dessous de la courbe théorique par suite de la consommation d'une partie du calcium par l'azotite, partie descendante marquant la prédominance de la destruction de l'azotite. Elle rappelle la courbe rendement — température de l'oxydation catalytique du gaz sulfureux par l'oxyde ferrique. Ici, comme là, le rendement finit par baisser, par suite de la destruction du produit formé ou de sa fixation comme sulfate stable.

Remarques.

1° L'emploi de l'azotate de sodium seul est beaucoup moins favorable que le mélange azotate-azotite, pour préparer de l'azotite. Cela tient surtout à l'action nuisible de la température. Par exemple à 350°, en partant de 3 g. d'azotate l'addition de 1,5 g. de calcium donne 0,533 g. d'azotite, au lieu de 2,422 g. nombre théorique, soit un rendement de 22 p. 100. A 250°, le mélange à parties égales d'azotate et d'azotite donne un rendement de 52,4 p. 100.

2° Nous avons observé très souvent qu'à l'état solide, le mélange azotate-azotite donne une réaction plus vive avec le calcium que s'il est fondu. Ainsi, une incandescence se produit dès 200° avec le solide pour une addition de calcium qui n'en donne pas à 250° en phase liquide. Ce phénomène se produit en absence de chaux.

3° On pourrait penser à utiliser des mélanges salins fondant plus bas encore que celui considéré, en vue de diminuer la destruction de l'azotite. Ainsi l'azotate de potassium et l'azotate de plomb donnent un eutectique à 207° ([25]). Il intervient ici des phénomènes de double décomposition qui compliquent la question. La formation d'azotite de plomb, sel d'une coloration jaune d'or intense est très facilement observable. Un mélange d'azotite de sodium et d'azotate de plomb pulvérisé jaunit

presque instantanément à la température ordinaire dans l'atmosphère du laboratoire ; mais il reste blanc si les deux sels sont préalablement desséchés à 150°.

Dosage de la soude en présence d'azotite.

Ce dosage s'est présenté souvent au cours de notre travail, principalement dans l'étude de la réduction de l'azotate par le calcium. J. Bureau (4) a examiné le dosage de la soude en présence d'azotite avec ou sans carbonate.

Il est possible d'opérer par alcalimétrie avec une solution d'acide sulfurique N/10 et l'hélianthine comme indicateur, malgré la destruction du colorant par l'acide azoteux.

On procède par approximations successives. Quatre essais suffisent, le dernier n'étant qu'une vérification, pour obtenir un dosage à 0,1 cm^3 près, résultat satisfaisant.

Le premier essai est fait en ajoutant la solution d'acide titré, cm^3 par cm^3 ; le second et le troisième en introduisant d'un coup le volume trouvé au cm^3 inférieur et au 0,5 cm^3 inférieur près, puis terminant goutte à goutte.

CUIVRE

Le métal utilisé — le seul que nous ayons — est un produit commercial, provenant du magasin, étiqueté « porphyrisé ». C'est un corps relativement impur. Son titre en cuivre est de 98,1 p. 100 (dosage électrolytique classique).

Il agit sur l'azotite en donnant un dégagement gazeux incolore et laisse un résidu alcalin.

Comme avec le calcium, le dosage de l'alcali indique l'azotite détruit par le réducteur.

Le résidu est toujours moins riche en azotite que le mélange mis en œuvre. La différence correspond à l'azotite détruit.

A la température considérée (250°) le cuivre porphyrisé ne semble donc pas réduire l'azotate de sodium.

Cuivre utilisé	NO^2Na utilisé	NO^2Na retrouvé	NO^2Na disparu	NO^2Na correspondant à l'alcali
1,5 g.	2,000 g.	1,938 g.	0,062 g.	
1,5	2,000	1,915	0,085	0,092 g.
*3,0	2,000	1,0887	0,911	0,920
**3,0	2,000	1,233	0,767	

L'action du cuivre est très lente comparée à celle du calcium. Une expérience de réduction utilisant 4 g. du mélange salin dure cinq jours au lieu de deux.

Le produit de la réduction du cuivre sur le mélange azotate-azotite, repris par l'eau, laisse un résidu facilement soluble dans l'acide azotique 1 : 1.

La teneur en cuivre de ce résidu est très sensiblement fixe : 89 p. 100. Cependant les caractères du résidu diffèrent notablement suivant la durée de l'action du cuivre. Si l'action a été écourtée, le produit est brun rouge, il noircit rapidement dans l'air chaud dès 100° ; il noircit aussi par chauffage dans l'azote, mais à température beaucoup plus élevée, 300° au moins ; l'acide azotique dilué le dissout en donnant un sel cuivrique avec précipité de cuivre divisé. Ces caractères sont ceux de l'oxyde monovalent Cu^2O. Si, au contraire, l'action a été très prolongée (essais * et **), le produit est noir et pratiquement insoluble dans l'acide azotique dilué. Ce produit apparaît comme un mélange équimoléculaire d'oxyde de cuivre bivalent et de cuivre.

Il semble bien que le cuivre est oxydé en oxyde Cu^2O par l'azotite fondu ; la réaction suivante est assez probable :

$$2\,NO^2Na + 6\,Cu \longrightarrow 3\,Cu^2O + Na^2O + N^2$$

L'oxyde CuO se forme ensuite. Nous ne pouvons pas préciser s'il provient de l'oxydation de Cu^2O par l'azotite :

$$2\,NO^2Na + 3\,Cu^2O \longrightarrow 6\,CuO + Na^2O + N^2$$

ou de la dissociation de l'oxyde Cu^2O :

$$Cu^2O \rightleftarrows CuO + Cu$$

Peut-être les deux réactions interviennent-elles.

Résidu	Cu total	Cu p. 100
0,5004	0,4474	89,1
0,5001	0,441	88,2
* 0,5007	0,4408	88,2
** 0,5002	0,4432	88,5

Le pourcentage de cuivre dans l'oxyde Cu^2O est de 88,9 p. 100.

FER

Le métal utilisé est le produit en poudre « Prolabo R.P. ».

Il ne réagit pas à 250° sur le mélange à masses égales d'azotate de sodium et d'azotite de sodium. Aucun dégagement gazeux ne se fait et le produit ne contient pas d'alcali libre, même après chauffe prolongée pendant plusieurs jours. L'un et l'autre des deux sels restent donc inaltérés.

L'azotate de sodium seul ne réagit pas à la température de fusion (308°) ([26]). La réaction ne se déclenche qu'à température relativement élevée (500° au moins), mais elle est alors violente.

ALUMINIUM

Plusieurs expériences ont été faites avec du métal en fines râpures pour aluminothermie.

Le mélange à masses égales d'azotate de sodium et d'azotite de sodium s'appauvrit toujours en azotite après l'action de l'aluminium à 250°. Par exemple, en partant de 2 g. d'azotite et de 2 g. d'azotate, on n'en retrouve que 1,183 g. par addition de 0.43 g. d'aluminium (quantité qui correspondrait à la réduction totale de l'azotate en azotite) après cinq jours, soit une perte de 40,85 p. 100.

L'aluminium en poudre donne déflagration et flamme avec l'azotate à sa température de fusion, alors que le magnésium en fine limaille provoque une détonation brisante.

Remarque. — Nous avons fait réagir le carbone en présence de chaux sur le mélange d'azotate de sodium et d'azotite de sodium à 250°.

On observe un intense dégagement gazeux dans lequel domine le gaz carbonique et le produit s'appauvrit en azotite. Après 8 heures par exemple, 0,2 g. de carbone, quantité correspondant à la réduction complète de 2 g. d'azotate en azotite, laisse 1,660 g. d'azotite dans le mélange.

La chaux, catalyseur puissant de la réduction de l'azotate de sodium quand le réducteur est le calcium, ne semble pas garder cette propriété avec le carbone.

CHAPITRE III

I

NOUVELLE PREPARATION DE L'OXYDE D'AZOTE NO

L'oxyde d'azote NO bien qu'ayant déjà été préparé par les derniers alchimistes (van Helmont, 1648), puis étudié depuis Priestley (1774) ([27]) jusqu'à Gay-Lussac et Thénard(1811) ([28]), n'est pas encore d'une préparation pratique, surtout à l'état pur.

Les nombreuses méthodes indiquées donnent toujours un gaz coloré dont la composition varie beaucoup de l'une à l'autre et même, pour certaines d'entre elles, avec les conditions expérimentales. C'est le cas tout particulièrement pour la réduction de l'acide azotique par les métaux (Cu, Hg, Ag, Sn, Pb, Sb, Bi notamment) qui est cependant classique. Là, le mélange gazeux peut renfermer tous les produits connus d'oxydation ou de réduction de l'oxyde NO, depuis l'anhydride azotique jusqu'à l'hydrazine et l'ammoniac. Le titre en oxyde NO s'abaisse communément jusqu'à 50 p. 100 (L. Hackspill, Recherches inédites). Rappelons que la densité de l'acide azotique compte tout spécialement pour modifier et déplacer son degré de réduction. Citons seulement les mémoires relativement récents de Klemenc et collaborateurs ([29]).

Si l'on veut produire des « vapeurs nitreuses », il est bien préférable d'utiliser l'oxydation catalytique de l'ammoniac par l'air. Ainsi que l'a montré J. Bureau ([4]) récemment, en variant les conditions de marche, il est facile d'obtenir toute une gamme d'états d'oxydation entre NO et NO^2.

La meilleure méthode utilisée jusqu'alors pour préparer l'oxyde NO est l'action de l'acide sulfurique sur une solution d'azotite de sodium ou de potassium (Guye et Davila) ([30]). Mais le dégagement gazeux est intermittent et se fait par à-coups, donnant un gaz coloré. Bien que loin d'être parfaite, la méthode a été utilisée pour la synthèse du chlorure NOCl en vue de la détermination du poids atomique du chlore et de l'azote (Wourtzel) ([31]).

Les nombreux degrés d'oxydation de l'azote et leur mobilité mutuelle entraînent des réactions parasites facilitées par des conditions expérimentales qui leur sont favorables, spécialement une forte acidité qui se retrouve dans toutes les méthodes par voie humide. Les plus récentes de ces méthodes reviennent à libérer l'oxyde d'azote par l'oxydation-réduction de l'acide azoteux :

$$3\ NO^2H \longrightarrow 2\ NO + NO^3H + H^2O$$

Il en est peut-être de même encore des méthodes à l'acide azotique avec les divers réducteurs.

Nous avons pensé diminuer le risque des réactions parasites en formant de l'acide azoteux par une réaction aussi simple et aussi facile que possible.

Il nous a semblé que l'hydrolyse de certains azotites métalliques pouvait convenir.

Les azotites métalliques ne sont pas des sels usuels, si l'on excepte celui de sodium et aussi celui de potassium. La plupart ne sont même pas connus. Cela tient à leur fragilité relativement grande par voie sèche (l'azotite de sodium commence à se décomposer à une température inférieure à celle de décomposition de l'azotate) et à leur hydrolyse facile.

Nous avons utilisé l'hydrolyse des azotites des métaux magnésiens (magnésium, glucinium, zinc, fer, nickel, cobalt, manganèse, cuivre), de l'étain II, du fer III, du chrome III et de l'aluminium. Chacun d'eux est obtenu en solution aqueuse par double décomposition à partir de l'azotite de sodium et du sulfate métallique, de l'azotate ou du chlorure.

Un dégagement gazeux se produit dès que les deux solutions sont mélangées, plus ou moins vif, suivant la nature du métal et aussi suivant la nature du sel. Il est cependant nécessaire d'amorcer en général, soit par chauffage, soit en acidulant.

Pour chacun des métaux considérés, la rapidité du dégagement gazeux augmente quand on passe de l'azotate au sulfate et au chlorure. Dans les mêmes conditions expérimentales, l'azotate donne un dégagement gazeux trop lent. Le chlorure, au contraire, donne un dégagement brutal. Par contre, avec le sulfate, il est facile de régler à volonté le débit du dégagement gazeux. Cette observation concorde avec ce que l'on sait de l'oxydation-réduction de l'acide azoteux qui est influencée différemment par les ions NO^{3-}, SO^{4--}, Cl^-.

Avec le sulfate, un dégagement gazeux abondant se produit dès 20°, dans le cas du fer II et III et du glucinium — après amorçage par léger chauffage à 60° avec l'aluminium et le cuivre II — à l'ébullition avec le zinc et le magnésium. Le dégagement gazeux reste faible, même à 100°, dans le cas du nickel, du cobalt, du manganèse et du chrome III.

Le gaz produit est faiblement coloré au début, puis il apparaît parfaitement incolore lorsque l'appareil est bien purgé d'air, ce qui nécessite environ 2 heures.

L'analyse du gaz montre alors qu'il est formé d'oxyde d'azote NO pur. Le gaz est en effet totalement absorbé par une solution aqueuse de sulfate de fer II.

Il est facile d'obtenir à 20° un dégagement d'oxyde d'azote pur, se prolongeant régulièrement pendant plusieurs jours avec un débit de quelques bulles par seconde.

Le mieux est d'utiliser le sulfate de fer III.

Le mode opératoire suivant est très commode : Une solution saturée d'azotite de sodium est versée régulièrement dans une solution saturée de sulfate de fer III anhydre baignant un excès de sel, additionnée de 1 p. 2.000 d'acide sulfurique. La solution de sulfate est contenue dans une fiole à filtrer. Le gaz libéré traverse un laveur à acide sulfurique et une colonne à anhydride phosphorique. Après 20 minutes de marche, le gaz titre 95 p. 100 d'oxyde NO ; le reste est de l'azote.

Avec l'étain II, aussi bien pour l'azotate, le sulfate que le chlorure, le dégagement gazeux est brutal, saccadé, et le gaz est coloré. Ces caractères sont bien différents de ceux que donnent les autres éléments métalliques considérés, mais ils sont analogues à ceux rencontrés avec l'acide sulfurique et l'azotite de sodium. L'hydrolyse des sels d'étain II (azotate, sulfate, chlorure) provoquant une forte réaction acide explique ces différences ou ces analogies (ainsi, les solutions de chlorure

ou de sulfate d'étain II sont acides au violet de méthyle, soit un pH inférieur à 1,5 environ).

Essais pour la recherche des réactions qui interviennent

Nous avons étudié spécialement le cas de l'azotite de fer III et celui de l'azotite d'aluminium. Ces sels sont formés par double décomposition en solution aqueuse à partir de l'azotite de sodium et du sulfate ou de l'azotate. L'azotate est préférable au sulfate, en raison de la lenteur réactionnelle qui lui est particulière, plus favorable à une étude soignée des phénomènes.

1) Mise en evidence de l'intervention de l'acide azoteux.

Expériences qualitatives. — Trois faits concordent pour le montrer.

a) Le mélange en solution aqueuse d'azotite de sodium et de sulfate d'aluminium passe lentement de l'incolore au bleu clair et cela sans addition d'acide sulfurique. La coloration paraît identique à celle d'une solution d'anhydride azoteux dans l'eau. Elle dure autant que le dégagement d'oxyde NO.

b) L'addition d'alcool éthylique à une solution mixte d'azotite de sodium et d'azotate ou de sulfate de fer III ou d'aluminium qui dégage de l'oxyde NO, fait cesser rapidement le dégagement gazeux. En même temps un précipité abondant d'hydroxyde métallique se forme, parfois avec prise en masse.

c) Si la solution mixte d'azotite et d'azotate est additionnée d'alcool après qu'elle a dégagé tout son oxyde d'azote, aucune précipitation d'hydroxyde n'est observée.

Expériences quantitatives. — La solution mixte d'azotite et d'azotate ou de sulfate aussitôt additionnée d'alcool éthylique en excès donne par distillation suivie de fractionnement de l'azotite d'éthyle pur ($Eb_{760} = +16^{\circ}$). Voici des nombres :

g. NO^2Na	g. $NO^2C^2H^5$		Rendement p. 100
	calculé	trouvé	
100	108,6	106	98
50	54,3	54	99,5

On voit que l'azotite se retrouve quantitativement sous forme d'azotite d'éthyle. Il passe donc préalablement à l'état d'acide azoteux qui est ensuite éthérifié.

L'azotite d'éthyle étant obtenu ainsi facilement et avec un rendement pratiquement quantitatif, il y a là une méthode assez remarquable de préparation de cet éther. Cette méthode à l'azotate ou au sulfate de fer III ou d'aluminium nous paraît plus avantageuse que celle à l'acide sulfurique parce que beaucoup plus douce.

2) Le dégagement de l'oxyde d'azote NO provient de l'oxydation-réduction répétée de l'acide azoteux.

Nous avons fait des essais systématiques pour déterminer la quantité d'oxyde NO dégagée par des quantités données d'azotite de sodium et de sulfate de fer III ou d'aluminium. La totalité du gaz est recueillie dans un gazomètre à eau de 12 litres gradué en 1/2 litres.

La solution d'azotite de sodium est mise dans un récipient d'un litre (ballon par exemple) à une tubulure dont le bouchon porte un tube à dégagement et une ampoule à brôme. Après purge parfaite de l'air par le gaz carbonique, la solution de sulfate est ajoutée par portions. Une nouvelle addition n'est faite qu'après cessation du dégagement gazeux dû à la précédente ; deux additions successives sont ainsi séparées par une dizaine d'heures.

Voici les résultats :

a) Le dégagement d'oxyde d'azote augmente avec la quantité d'azotite utilisée pour une quantité donnée de sulfate de fer II, ou d'aluminium, jusqu'à 6 mol. g. NO par mol. g. de sulfateI puis il reste invariable. Il ne dépasserait pas 4 mol. g. NO par mol. g. de sulfate, quelle que soit la quantité d'azotite mise en œuvre, si seul intervenait l'acide azoteux libéré par hydrolyse de l'azotite de fer III ou d'aluminium provenant de la double décomposition entre l'azotite de sodium et le sulfate. Nous le nommons acide azoteux « primaire ».

b) Le dégagement d'oxyde d'azote NO est terminé avec l'addition de 2/3 mol. g. de sulfate au total pour 6 mol. g. d'azotite.

Une mol. g. de sulfate serait nécessaire si l'acide azoteux primaire intervenait seul. On aurait, en effet :

$$6\,NO^2Na + (SO^4)^3Fe^2 \rightleftarrows 2\,(NO^2)^3Fe + 3\,SO^4Na^2$$

$$2\,(NO^2)^3Fe + 6\,H^2O \rightleftarrows 6\,NO^2H + 2\,Fe(OH)^3$$

$$6\,NO^2H \longrightarrow 4\,NO + 2\,NO^3H + 2\,H^2O$$

Ces deux faits concordent pour montrer qu'une production « secondaire » d'acide azoteux entre en jeux.

Il est vraisemblable de penser à l'intervention de l'acide azotique formé avec l'oxyde NO par oxydation-réduction de l'acide azoteux. L'acide azotique peut réagir soit par dissolution de l'hydroxyde de fer III formé en (2), puis formation d'azotite par double décomposition, ou par action directe sur l'azotite de sodium en excès.

Dans les deux cas, un cycle se répète avec production d'oxyde NO en quantité décroissante.

L'oxyde d'azote NO dégagé au total est la somme d'une série rapidement convergente. Cette série reste la même quand on change la nature du corps réagissant sur l'azotite de sodium : sulfate, azotate ou chlorure et même acide sulfurique. Elle reste la même aussi quand on envisage l'un ou l'autre des deux modes d'action précédents de l'acide azotique.

Si l'on part de 6 mol. g. d'azotite de sodium, cette série est :

$4/3,\ 4/9,\ 4/27,\ 4/81 \ldots\ldots\ 4/3^n \ldots$ mol. g. NO.

Sa somme est 2 pour $n \longrightarrow \infty$.

Ainsi, la production totale d'oxyde NO est 4 + 2, soit 6 mol. g. par molécule de sulfate trivalent, dans l'hypothèse des cycles successifs : formation répétée de l'acide azoteux jusqu'à épuisement de l'acide azotique libre.

Le volume d'oxyde d'azote produit est toujours 1,5 fois plus grand que celui correspondant à la seule utilisation du sulfate tant qu'il reste de l'azotite.

Ce volume concorde d'autre part avec le volume calculé en admettant les cycles successifs.

Le tableau suivant rassemble les données de deux séries d'expériences. On voit que les résultats sont en faveur de l'hypothèse des cycles successifs :

(les volumes sont comptés en litre).

Volume NO observé		Volume NO calculé	
$(SO^4)^3Fe^2$	$(SO^4)^3Al^2$	Sulfate seul	Sulfate et ac. azotique
2,41	2,4	1,6	2,4
2,59	2,6	1,6	2,4
2,5	2,4	1,6	2,4
0,6	0,8	0,5	0,8
0	0	1,6	0
0	0	1,1	0

II

PREPARATION DE L'OXYDE DIAZOTIQUE N^2O

Les modes de formation de l'oxyde N^2O sont relativement nombreux ; la plupart reviennent à une réduction de composés oxygénés de l'azote (acides, sels ou oxydes). En général, le gaz obtenu est un mélange plus ou moins pauvre en N^2O.

Pendant longtemps, on n'a guère utilisé qu'une méthode de préparation : la thermolyse de l'azotate d'ammonium solide, indiquée par Berthollet dès 1793. La méthode n'est pas sans danger. Des précautions sont à prendre pour éviter que le dégagement devienne tumultueux et des explosions sont toujours possibles, soit par surchauffe, soit en présence de diverses substances, même inertes.

Puis, on a fait intervenir la décomposition de l'acide hypoazoteux, dont la connaissance semble bien remonter à Davy. Mais là encore des accidents sont possibles, d'autant plus que l'hydroxylamine, ou un de ses sels, sert généralement d'intermédiaire.

Nous avons trouvé une méthode commode et douce de préparation de l'oxyde N^2O à partir de l'azotite d'hydrazinium.

Ce sel est obtenu par double décomposition en solution aqueuse à partir de l'azotite de sodium et du sulfate acide d'hydrazinium (produit « Prolabo R.P. »).

On ajoute goutte à goutte une solution saturée d'azotite de sodium à une solution saturée de sulfate acide d'hydrazinium baignant un excès de sel solide. La réaction est faite à la température ordinaire dans une fiole à filtrer dont le bouchon porte une ampoule à brome.

Un dégagement gazeux est produit rapidement.

Il donne par refroidissement au contact d'oxygène liquide une masse cristalline blanche dont le réchauffement sous 720 mm. Hg provoque la sublimation sans fusion apparente.

Le gaz est de l'oxyde N^2O à peu près pur : il ne renferme que des traces d'oxyde NO et quelques p. 100 d'azote. Aucune trace d'ammoniac n'est décelable.

La réaction revient semble-t-il à une oxydation par l'azotite ainsi que l'ont déjà signalé différents auteurs, de Deunstedt et Göhlich (32) à Oliveri et Mandala (33).

L'emploi du sulfate acide d'hydrazinium a l'avantage d'éviter la présence de l'ammoniac.

CHAPITRE IV

ACTION DES SOLUTIONS DE DIOXYDE D'AZOTE NO^2 DANS LES O- ET M- NITROTOLUENE SUR QUELQUES METAUX ET OXYDES METALLIQUES

Le dioxyde d'azote est un corps des plus actifs, gazeux ou liquide. Ainsi, à son contact, le mercure est rapidement altéré et ne peut en aucune manière simple être utilisable comme liquide manométrique. On ne connaît aucun liquide de garde qui le protège efficacement, les liquides les plus divers — minéraux ou organiques — n'étant pas inertes, soit qu'il réagissent avec le dioxyde d'azote, soit qu'ils le dissolvent notablement. Voir à ce sujet, le travail assez récent de R. Vouzellaud (34).

Une série d'observations plus ou moins anciennes montre que le dioxyde d'azote agit sur divers métaux, mais les conclusions sont incohérentes. Le phénomène apparaît comme relativement complexe.

Nous avons pensé que la mise en œuvre d'une solution organique de dioxyde d'azote pourrait régulariser les réactions et peut-être les simplifier.

En particulier, nous nous proposions de rechercher dans quelle mesure il y avait possibilité d'utiliser la réaction pour obtenir des azotates anhydres. Ces sels sont, en effet, d'une préparation particulièrement délicate.

De nombreux liquides organiques, de constitutions les plus diverses (hydrocarbures aliphatiques, cycliques et aromatiques

— dérivés halogénés aromatiques — dérivés nitrés aromatiques — acides gras — dérivés hétérocycliques azotés — polyalcools acétylés) ont été essayés. Certains donnent des solutions de dioxyde d'azote peu actives, acide caproïque par exemple. Les mononitrotoluènes nous ont paru des plus favorables en raison de l'activité particulière des solutions obtenues. Les trois isomères ne nous ont pas semblé différents à ce sujet. Nous avons utilisé le composé méta — le plus commun — dont nous disposions en plus grande quantité.

Préparation du dioxyde d'azote pur.

Nous utilisons la fixation de l'oxygène sur l'oxyde d'azote NO.

Ce procédé est de beaucoup le plus pratique et a l'avantage de pouvoir conduire à un produit pur. Il a été indiqué par Gay-Lussac dès 1816 ([15]), en même temps que le procédé par thermolyse de l'azotate de plomb. Celui-là seul est devenu classique ; il donne cependant un gaz impur et le dégagement de ce gaz est difficilement réglable.

Wourtzel ([35]), a utilisé l'addition d'oxygène sur l'oxyde d'azote NO pour faire la synthèse du dioxyde d'azote NO^2 en vue de déterminer le poids atomique de l'azote. Il a précisé les conditions expérimentales permettant d'obtenir le corps pur NO^2 : condensation du dioxyde liquide vers —25° — évaporation fractionnée du dioxyde liquide en gardant seulement la fraction médiane — refroidissement jusqu'à solidification du gaz, combinés avec une pression réduite de 10 à 15 mm. Hg. Nous avons suivi ses indications et apporté certaines innovations qui rendent la méthode vraiment pratique.

L'oxyde d'azote NO, préparé par notre méthode d'hydrolyse de l'azotite de fer III, traverse successivement deux flacons laveurs (A, B, fig. 6) à acide sulfurique, puis il pénètre latéralement dans le tube T en même temps que l'oxygène d'une bombe y est amené par un capillaire axial. Le tube T est refroidi extérieurement par un serpentin traversé par l'eau de la conduite. Les gaz traversent ensuite un premier piège (P) maintenu à — 35°, puis un second (Q) maintenu à — 80°.

Nous utilisons un débit d'oxygène plus faible que celui de l'oxyde NO, les 2/3 environ. Le produit condensé dans le piège P reste ainsi toujours liquide, sinon une cristallisation se produit rapidement avec obstruction. C'est alors un mélange riche en anhydride azoteux N^2O^3. On passe facilement au dioxyde NO^2

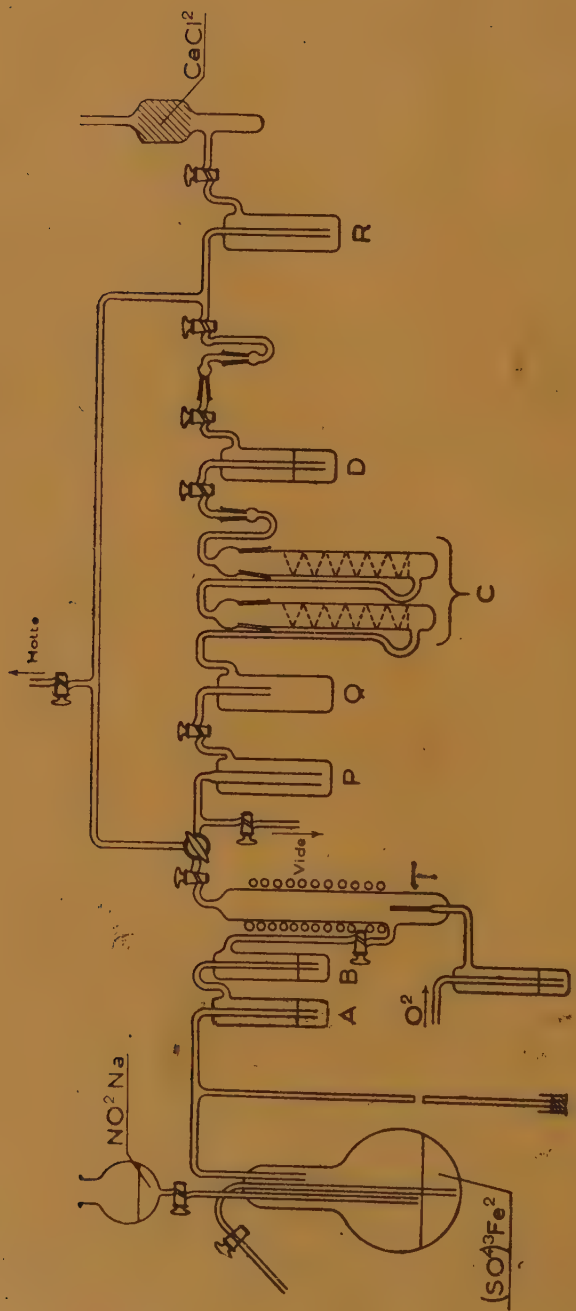

Fig. 6

en faisant barboter un courant d'oxygène dans le mélange maintenu liquide par élévation progressive de la température jusqu'à — 20°.

Chacun des gaz NO et O^2 ne doit pas être séché d'un façon trop poussée car leur combinaison se fait trop lentement.

Finalement le gaz NO^2 est desséché sur de l'anhydride phosphorique (C) avant d'être admis en D dans le nitrotoluène.

L'appareil est isolé de l'atmosphère par un piège de garde (R) maintenu à — 80°.

Remarque 1. — Le dioxyde d'azote NO^2 est desséché d'une manière efficace par l'anhydride phosphorique. Mais le gaz est retenu en partie. Par arrosage d'eau le produit abandonne du gaz NO^2.

D'autres agents de dessiccation présentent le même inconvénient et paraissent moins efficaces pour dessécher le gaz. C'est le cas en particulier, pour le chlorure de calcium et pour l'hydrure de calcium. Avec ce dernier corps, le phénomène est plus compliqué encore : le produit obtenu devient incandescent si on le chauffe et donne de petites détonations avec dégagement de vapeur d'eau et d'ammoniac. L'absorption du gaz est rapide : ainsi en présence de 2 g. d'hydrure de calcium, la pression, dans un récipient de 100 cm^3 rempli de NO^2, baisse de 760 à 200 mm. Hg en 20 minutes.

Remarque 2. — L'appareil de production et d'utilisation du dioxyde NO^2 est tout en verre, ses différentes parties étant soudées et comportant quelques rodages. Le caoutchouc est, en effet, rapidement détérioré au contact de l'oxyde NO^2. Une matière poreuse, volumineuse, se forme qui obstrue le tube et finit par se répandre dans l'appareil.

Le graissage des robinets et des rodages se fait au mieux avec du nitrotoluène de préférence chargé de graphite « colloïdal ». La graisse PB, n° 1 ou n° 2 suivant la température, convient aussi à condition de ne pas trop prolonger le contact.

Nous utilisons toujours une solution préparée en ajoutant un volume de l'oxyde NO^2 liquide à un volume de nitrotoluène. Cette solution est jaune brun ; une trace d'humidité change sa couleur : la solution verdit.

Toutes précautions sont prises dans ce qui suit pour éviter l'influence perturbatrice de l'humidité, soit sur les solutions

nitrotoluiques de NO^2, soit sur les produits formés par leur action sur les métaux et les oxydes.

Nous avons limité nos essais à faire réagir à 20° le mercure, son oxyde HgO, le cuivre réduit, son oxyde CuO, et le nickel réduit.

COLONNES DESSÉCHANTES A SPIRALE.

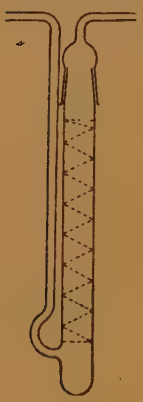

Fig. 7

Nous avons utilisé un modèle de colonne pour poudre desséchante qui nous a donné toute satisfaction : une spirale de pointes Vigreux est disposée sur un tube de diamètre approprié. Le pas de l'hélice est de 1 cm. pour les gros tubes (20 mm. de diamètre intérieur) et de 5 mm. pour les petites tubes (8 mm. de diamètre intérieur). Les pointes sont aussi serrées que possible et pénètrent au-delà de l'axe qu'elles dépassent de 2 mm. pour les gros tubes. Elles sont évasées à la base. On obtient ainsi une surface hélicoïdale continue sur laquelle est disposée la poudre desséchante. Le gaz est obligé de lécher la poudre desséchante sur toute la longueur de la spirale, ce qui assure une dessiccation très efficace sans aucun risque d'obstruction (fig. 7, schématique).

Ce dispositif nous paraît nouveau.

MERCURE

Du mercure liquide (de 8 à 10 g.) est introduit par distillation dans la solution nitrotoluique de NO^2 (25 cm^3). Un dégagement gazeux ne tarde pas à se produire — c'est de l'oxyde NO — et un corps solide gris apparaît. Les corps sont laissés en contact après cessation du dégagement gazeux, qui dure deux heures environ, pendant deux jours.

La solution nitrotoluique est séparée par siphonnage suivi d'un lavage répété à l'éther : un dégagement gazeux se fait, formé de dioxyde NO^2 exempt d'oxyde NO, en effet, le nitrotoluène reste jaune à son contact. Le mélange formé par le mercure résiduel et le produit de la réaction qui est devenu blanc, est alors pesé.

Le produit de la réaction est séparé du mercure résiduel par dissolution dans l'eau faiblement nitrique (1 goutte NO^3H pour 150 cm^3 d'eau), puis filtration et lavage à l'alcool et à l'éther. Le mercure résiduel est alors pesé.

La solution aqueuse du produit de la réaction est exempte d'ions Hg^{++} et ne renferme qu'une petite quantité d'azotite. L'azotite y est dosé par colorimétrie (appareil Duboscq) après addition d'une solution sulfurique diluée de m-phénylènediamine. La solution de comparaison renferme 100 mg. d'azotite de sodium pur dans 500 cm^3 d'eau. Les dosages effectués pour divers essais ont donné de 0,8 à 1,2 g. NO^2 comme azotite p. 100.

Dosage du mercure.

Nous avons opéré par pesée du métal déposé électrolytiquement.

Cette méthode, relativement ancienne, ne paraît pas cependant d'un usage courant. Certains traités de chimie analytique ne la mentionnent même pas.

C. Tourneux l'indique cependant en bonne place dans son article très documenté du *Traité de Chimie Minérale* de P. Pascal (Masson et Cie, éditeurs, 1933, tome 8, p. 1142).

La méthode nous a donné toute satisfaction — elle est précise, commode et rapide — en opérant comme suit :

La prise d'essai est de 100 à 200 mg. de mercure dans 150 cm^3 d'une solution d'acide azotique à 6 g. p. 100. La cathode est une toile de platine cylindrique et l'anode une palette de platine tournante du type utilisé pour le dosage du cuivre.

L'électrolyse est faite à la température ordinaire avec un courant de 5 ampères sous 20 volts.

Quand le dépôt du mercure est terminé, les électrodes sont lavées sous tension par de l'eau distillée, puis hors tension à l'alcool et à l'éther. La pesée de la cathode est faite 1/4 d'heure après.

Voici quelques résultats obtenus pour le dosage du mercure après prise d'essai du métal par pesée et dissolution dans l'acide azotique :

Mercure utilisé (g.)	Mercure trouvé
0,2004	0,2008
0,1548	0,1546
0,6450	0,6447

La fin du dépôt du mercure est déterminée par un essai avec une solution alcoolique de diphénylcarbazide qui reste incolore. Ce réactif, qui donne une coloration rouge cerise avec l'ion $Hg+$ et rouge violacé avec l'ion $Hg++$ est l'un des plus sensibles pour la recherche du mercure. La réaction, indiquée par Cazeneuve dès 1900 (36), était méconnue, mais elle est reproduite dans les traités modernes d'analyse qualitative minérale, en particulier : Feigl (37), van Nieuwenburg et miss Dulfer (38), Emschwiller et Charlot (39), Delaby et Gautier (40).

Remarque. — Nous avons toujours observé qu'une odeur d'ozone facilement perceptible se manifeste lorsque la réaction à la diphénylcarbazide est négative. L'électrolyse peut être arrêtée avec la certitude que le dépôt du mercure est terminé quand apparaît la formation d'ozone.

On sait que l'hydrogène cathodique fixe l'oxygène dissout au contact d'une électrode de mercure pour former de l'eau oxygénée (Barbaudy) (41) ; le dégagement d'hydrogène succède ici au dépôt du mercure. L'ozone provient peut-être de la décomposition ultérieure de cette eau oxygénée.

Le dosage du mercure a été fait dans plusieurs échantillons du produit de la réaction entre le mercure et la solution nitrotoluique de l'oxyde NO^2. Les résultats concordent d'une manière satisfaisante. Le pourcentage le plus faible est 75,7 et le plus fort 76,7.

Il s'agit certainement de l'azotate anhydre de mercure monovalent NO^3Hg qui renferme 76,4 p. 100 de mercure. Ce sel est blanc.

Si ce sel est traité par de l'éther ordinaire — qui renferme environ 2 p. 100 d'eau — on le voit jaunir rapidement. Son titre en mercure s'abaisse jusqu'à 71,6. Il s'agit alors du monohydrate NO^3Hg, H^2O.

OXYDE DE MERCURE BIVALENT

Ce corps est préparé par dessiccation à 150° du précipité obtenu en mélangeant une solution de chlorure Cl^2Hg et une solution de potasse.

Contrairement au cas du mercure, la solution reste jaune et aucun dégagement gazeux n'apparaît. Ces faits montrent qu'il ne se forme pas ici d'oxyde d'azote NO, la solution verdirait en effet. Ce changement de couleur se manifeste très rapidement en présence d'une trace d'oxyde NO.

La coloration du solide passe lentement du jaune au gris ; après quatre jours de contact, la transformation a porté sur 70 p. 100 de l'oxyde de mercure.

La solution nitrotoluique est séparée par siphonnage suivi d'un lavage répété à l'éther, comme dans le cas du mercure. Ici encore de l'oxyde NO^2 se dégage.

Le mélange solide est repris après pesée par de l'eau acidulée par l'acide azotique ; puis l'oxyde HgO, qui reste seul insoluble si l'on opère rapidement, est séparé par filtration et pesé.

La solution ne renferme pas d'ion Hg++. L'azotite n'est présent qu'en petite quantité.

Le dosage du mercure donne là encore des résultats concordants. Il s'agit, comme dans le cas où l'on utilise le mercure au lieu de l'oxyde HgO, de l'azotate anhydre NO^3Hg. Ainsi trois dosages ont donné respectivement pour le pourcentage du mercure : 76,5, 75,8, 76,2, alors que le pourcentage théorique est 76,4.

Remarque. — Il semble bien que le produit de la réaction soit, en réalité, une combinaison entre l'azotate NO^3Hg anhydre et le dioxyde NO^2. Cette combinaison apparaît comme très fragile, puisqu'il suffit de la mettre au contact de l'éther à la température ordinaire pour libérer l'oxyde NO^2 fixé en excès sur l'azotate NO^3Hg.

La formation de l'azotate de mercure NO^3Hg par action des solutions nitrotoluiques de l'oxyde NO^2 sur le mercure nous paraît procéder en deux temps : tout d'abord, réduction de l'oxyde NO^2 par le mercure qui donne l'oxyde HgO avec mise en liberté d'oxyde d'azote NO, puis combinaison de l'oxyde HgO avec le dioxyde NO^2 :

$$Hg + NO^2 \longrightarrow HgO + NO$$
$$HgO + NO^2 \longrightarrow NO^3Hg$$

Cette interprétation est absolument conforme à toutes nos observations, tout spécialement : formation du sel NO^3Hg à partir du mercure avec dégagement d'oxyde d'azote NO et à partir de l'oxyde HgO sans aucun dégagement gazeux.

CUIVRE RÉDUIT

Ces essais ont nécessité une technique particulière tant pour la réaction que pour la séparation du produit obtenu.

Le cuivre réduit est formé à la place même (tube T, fig. 8), où il sera mis aussitôt en présence de la solution nitrotoluique de dioxyde NO^2.

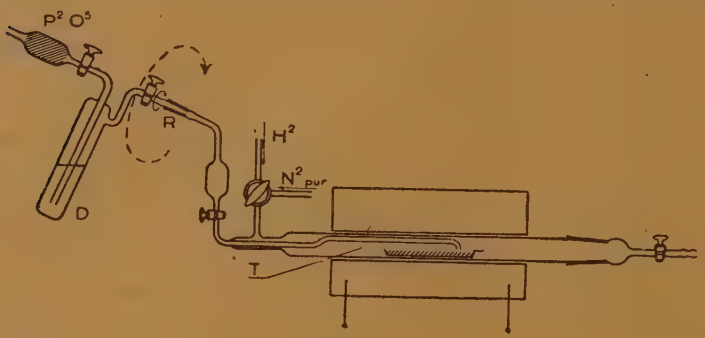

Fig. 8

On utilise la réduction par l'hydrogène de l'oxyde CuO pur obtenu en précipitant à l'ébullition prolongée son azotate par de la potasse. La réduction est conduite très lentement, de six à huit jours à 250°.

L'eau est éliminée soigneusement en chauffant d'abord sous pression réduite, puis dans un fort courant d'hydrogène. L'appareil est ensuite purgé par de l'azote exempt d'oxygène.

La solution nitrotoluique est versée sur le cuivre réduit de manière à bien l'immerger, par rotation du tube (D) qui la contient.

Le cuivre noircit dès le contact de la solution qui verdit, une effervescence apparaît et la coloration de l'atmosphère s'éclaircit. L'atmosphère redevient jaune brun foncé si de l'oxygène est admis.

Deux séries d'expériences ont été faites, différant par la durée du contact avec la solution nitrotoluique, soit 1/2 heure, soit cinq jours.

Dans les deux cas, le produit est traité de la même manière : tout d'abord, recouvert d'éther — pour le protéger — qui est introduit par R, il est transporté rapidement dans l'ap-

pareil (fig. 9) qui permet de le séparer à l'état sec en l'absence de toute humidité. Finalement, le produit est logé dans l'ampoule A qui est séparée en C et D pour la pesée.

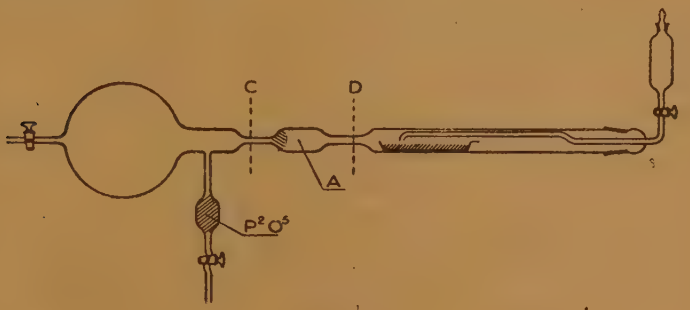

Fig. 9

Le produit obtenu dans le cas du contact de longue durée est d'un noir plus pur que l'autre. En présence d'éther il devient vert, donne un violent dégagement d'oxyde d'azote NO avec échauffement qui porte aussitôt l'éther à l'ébullition. Le produit obtenu dans le cas du contact de courte durée ne donne aucun de ces phénomènes.

Les deux produits, après lavage à l'éther, se différencient encore par l'action de l'eau et par l'action de la chaleur.

Le produit de contact court est insensible à l'eau. L'autre, en présence d'eau liquide à la température ordinaire, donne un dégagement abondant de dioxyde d'azote NO^2 et du cuivre divisé est mis en liberté. Ce cuivre disparaît rapidement dans la solution qui est devenue fortement acide en donnant un mélange d'azotate et d'azotite.

Le produit de contact prolongé, chauffé doucement, change progressivement de couleur dès 45° environ, en noircissant avec un dégagement de vapeurs nitreuses. Le phénomène est rapide et ne s'échelonne que sur quelques degrés. Le produit de contact court reste inaltéré dans ces conditions et résiste jusqu'au dessus de 1000°.

Le dosage du cuivre (électrolyse) donne un résultat variant sensiblement du simple au double pour les deux produits respectifs : soit, en moyenne 80,0 p. 100 pour le produit de contact court et 36,9 p. 100 pour le produit de contact prolongé.

Le premier nombre est voisin du titre correspondant à l'oxyde

CuO (Cu g. p. 100 = 79,9), le second est voisin du titre correspondant à une combinaison molécule à molécule de l'azotate NO^3Cu et de l'oxyde NO^2 (Cu g. p. 100 = 37,05).

Les autres composés que l'on pourrait envisager correspondent à des titres en cuivre incompatibles avec les nombres trouvés. Voici ceux qui correspondent aux pourcentages de cuivre les plus élevés :

	g. Cu p. 100
Cu^2O	88,9
NO^3Cu	50,61
$(NO^3)^2Cu$	42,66
NO^3Cu, N^2O^3	31,53
$NO^3Cu, 2NO^2$	29,61
$(NO^3)^2Cu, NO^2$	27,23

Les phénomènes observés par action de l'ammoniac liquide sur le produit de contact prolongé apportent encore un argument en faveur de notre conclusion qui revient à considérer ce corps comme un « nitroazotate » NO^3Cu, NO^2.

Une vive effervescence se produit et d'abondantes fumées blanches apparaissent. On sait que l'oxyde NO^2 donne rapidement avec l'ammoniac, même liquide, de l'azotite d'ammonium, de l'azote et de l'eau (42). Le liquide devient bleu ; son extrait sec est, après évaporation de l'ammoniac, un mélange d'oxyde de cuivre et d'azotite d'ammonium.

Ces faits nous permettent d'admettre la réaction de dissociation dans l'ammoniaque liquide :

$$NO^3Cu, NO^2 \rightleftharpoons NO^3Cu, + NO^2$$

Chauffé dans un tube scellé, le composé NO^3Cu,NO^2 perd de l'oxyde NO^2 et la réaction paraît bien réversible par refroidissement.

Ainsi donc, nous avons obtenu le composé NO^3Cu,NO^2 par action du cuivre réduit sur une solution nitrotoluique de dioxyde d'azote par l'intermédiaire de l'oxyde bivalent CuO.

Les phénomènes sont donc analogues à ceux observé avec le mercure, mais le composé NO^3Hg,NO^2 est beaucoup moins stable que le composé au cuivre.

NICKEL RÉDUIT

Les essais ont été conduits d'une manière analogue à celle utilisée pour le cuivre réduit et avec le même dispositif.

Le dosage du nickel (électrolyse) dans le produit de la réaction donne toujours un nombre très voisin de 78,57 g. p. 100 qui correspond à l'oxyde NiO, même en prolongeant le contact jusqu'à 15 jours.

	g. Ni p. 100
6 jours.....	78,65
6 jours.....	78,43
15 jours.....	78,70

La réaction est donc limitée ici à sa première phase : formation d'oxyde.

RESUME ET CONCLUSIONS

I

Nous avons mis au point une méthode nouvelle de dosage de l'azotite, simple, aussi rapide que la manganimétrie, mais beaucoup plus sûre et d'une précision très satisfaisante : 0,2 p. 100 au moins, ce qui la fait apparaître comme plus avantageuse que toutes celles qui sont connues actuellement.

Nous dosons l'azotite par volumétrie indirecte : précipitation d'azotite d'argent en milieu neutre et titrage en retour de l'argent par la méthode Charpentier-Volhard. On opère en solution dans l'alcool à 95°. Cette particularité permet le dosage, qui serait impossible en solution aqueuse, étant donné la solubilité relativement grande de l'azotite d'argent. Il est cependant nécessaire de faire une correction qui est fonction du volume total. Cette correction est d'ailleurs sûre, la variation étant rectiligne.

Le dosage est possible en présence ou non d'azotate.

II

Nous avons fait une étude sur la préparation de l'azotite de sodium par action de divers métaux sur l'azotate de sodium. La température de fusion du sel est abaissée en utilisant des mélanges à masses égales avec l'azotite de sodium. Le réducteur est ajouté progressivement en maintenant la masse à 250°.

Calcium. — Le rendement en azotite commence par augmenter quand la quantité de calcium mise en œuvre augmente, puis

il diminue. Le maximum de rendement est de 76 p. 100 pour les 3/4 du calcium correspondant à la réaction :

$$NO^3Na + Ca \longrightarrow NO^2Na + CaO$$

Nous avons mis en évidence un curieux phénomène de catalyse par la chaux pour la réduction de l'azotate et pour la réduction de l'azotite.

L'azotite est réduit suivant la réaction :

$$NO^2Na + 3\,Ca \longrightarrow N^2 + Na^2O + 3\,CaO$$

Cuivre. — Le métal sous forme divisée (porphyrisé) ne réduit pas l'azotate de sodium fondu en présence d'azotite de sodium à masses égales à 250°.

Il réduit l'azotite par une réaction analogue à celle que donne le calcium, avec dégagement d'azote et formation d'alcali.

Nous avons identifié l'oxyde Cu^2O dans le produit obtenu. Le produit s'appauvrit en oxyde Cu^2O et corrélativement le cuivre et l'oxyde CuO apparaissent, quand l'expérience se prolonge.

Le fer en poudre ne réagit pas sur le mélange à parties égales d'azotate et d'azotite de sodium à 250°.

III

L'hydrolyse de divers azotites métalliques obtenus par double décomposition à partir de l'azotite de sodium et du sulfate, nous a fourni une méthode nouvelle de préparation de l'oxyde d'azote NO pur.

Le sel de choix est l'azotite de fer III qui donne à 20° un dégagement régulier d'oxyde NO pouvant être prolongé pendant plusieurs jours.

La réaction revient à l'oxydation-réduction de l'acide azoteux qui est bien connue. Mais l'acide azotique formé dans cette oxydation-réduction intervient pour reformer de l'acide azoteux. Un cycle se répète avec production décroissante d'oxyde NO. Au total le volume d'oxyde d'azote NO observé est toujours 1,5 fois plus grand que celui correspondant à l'hydrolyse de l'azotite de fer III primaire.

Ainsi, 6 mol. g. de NO sont libérées, au lieu de 4, par mol. g. sulfate. Et 6 mol. g. d'azotite de sodium correspondent seulement à 2/3 mol. g. de sulfate au lieu de 1.

Nous avons précisé les conditions d'utilisation de la méthode à l'azotite d'hydrazinium pour une préparation commode de l'oxyde diazotique N^2O pur, exempt d'ammoniac notamment : une solution saturée d'azotite de sodium est ajoutée, à 20°, dans une solution saturée de sulfate acide d'hydrazinium baignant un excès de sel solide.

IV

Nous avons essayé d'utiliser le dioxyde d'azote NO^2 pour la synthèse d'azotates métalliques anhydres. Ce corps est pris en solution à 50 p. 100 (volumes) dans le m-nitrotoluène qui nous a paru le solvant le plus favorable, en raison de l'activité particulière de ces solutions. Nos essais ont été limités à faire réagir à 20°, le mercure, son oxyde HgO, le cuivre réduit, son oxyde CuO, le nickel réduit.

Les trois métaux sont oxydés — respectivement en HgO, CuO, et NiO — et le dioxyde est réduit en oxyde d'azote NO qui se dégage. La formation de l'oxyde est le terme de la réaction dans le cas du nickel.

Avec le mercure et avec le cuivre, il se forme ensuite les azotates NO^3Hg et NO^3Cu, puis ces corps fixent de l'oxyde NO^2 qui est facilement séparable, surtout dans le cas du mercure.

Les mêmes corps sont obtenus directement en partant des oxydes HgO et CuO.

PUBLICATIONS RELATIVES A CE TRAVAIL

André Chrétien et Yves Longi. — Sur la réduction de l'azotate de sodium par le calcium. *C.R.* **214**, 669, 1942. (Chapitre II).

André Chrétien et Yves Longi. — Sur une préparation de l'oxyde d'azote NO pur. *C.R.* A paraître (Chapitre III.)

BIBLIOGRAPHIE

Les périodiques sont indiqués par les abréviations utilisées dans la documentation du *Bulletin de la Société Chimique de France* (tome, page, année).

(1) *Helv. Chim. Acta*, **23**, 1012, 1940.

(2) R. Cool et J. Yoe. — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **5**, 112, 1933.

(3) K.-M. Pandalai et G. Gopalarao.— *J. prakt. Chem.* **140**, 240-246, 1934.

(4) J. Bureau. — *Ann. Chim.* (11), **8**, 5-142, 1937.

(5) W. Reindollar. — *Ind. Eng. Anal. Ed.* **12**, 325, 1940.

(6) Creigton et Ward. — *J. Am. Chem. Soc.* **37**, 2333, 1915.

(7) Hahn. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **50**, 705, 1907.

(8) M. Oswald. — *Th. Sc. Ph.* Paris, 1913.

(9) F. Ullmann. — *Enzyklopadie der technischen Chemie*, t. 8, p. 80 à 84 ; *Verlag Urban et Schwarzenberg*, Berlin-Wien, 1931.

(10) N.-W. Fischer. — *Pogg. Ann.* **21**, 160, 1931 ; **29**, 115, 1848.

(11) E.-W. Albrecht. — *Chem. Ztg.* **45**, 726, 1921.

(12) Lottermoser. — *Chem. Ztg.* **45**, 581, 1921.

(13) J. Milbauer. — *Chem. Listy*, **20**, 389, 1926.

(14) Yosisato Tawara et Mitsui Kosan. — *Brevet Jap.* 91.759, 1931 (*Chem. Abst.* **26**, 1721, 1932).

(15) Gay-Lussac. — *Ann. Chim. Phys.* (2), **1**, 394, 1816.

(16) Lang. — *Pogg. Ann.* **118**, 283, 1863 ; *Jahresb.*, p. 99, 1863.

(17) Rammelsberg. — *Pogg. Ann.* **118**, 287, 1863.

(18) Arndt. — *Z. anorg. Chem.* **27**, 341, 1901.

(19) Vogel. — *Z. anorg. Chem.* **35**, 385, 1901.

(20) Ray. — *J. Chem. Soc.* **37**, 117, 1905.

(21) C. Duval. — *Th. Sc. Ph.* Paris 1926.

(22) Le Boucher. — *An. esp. Fis. Quim.* **27**, 145, 1929.

(23) J. Herrera. — *An. esp. Fis. Quim.* **28**, 358, 1930.

(24) Bruni et Meneghini. — *Z. anorg. Chem.* **64**, 193, 1909.

(25) Güthrie. — *Phil. Mag.* (5), **17**, 471, 1884.

(26) Jaeger. — *Z. anorg. Chem.* **101**, 184, 1917.

(27) J. Priestley. — *Experiments and Observations on Different Kinds of Air*, London, 1775-1779.

(28) Gay-Lussac et Thénard. — Recherches physico-chimiques, Paris, 1811.

(29) A. Klemenc et F. Polak. — *Z. anorg. Chem.* **115**, 131, 1920.

A. Klemenc et R. Schöller. — *Z. anorg. Chem.* **141**, 231, 1924.

(30) Guye et Davila. — *Mém. Soc. Phys. et Hist. Nat. Genève*, **36**, 615, 1908.

(31) E. Wourtzel. — *J. Chim. Phys.* **11**, 214, 1913.

(32) Deunstedt et Gôhlich. — *Chem. Ztg.* **21**, 876, 1897.

(33) Oliveri et Mandala. — *Gazz. Chim. ital.* (2), **51**, 201, 1921.

(34) R. Vouzellaud. — *Th. Univ. Pharm.*, Paris 1933.

(35) E. Wourtzel. — *C.R.* **154**, 115, 1912.

(36) Cazeneuve. — *C.R.* **131**, 346, 1900.

(37) Dr F. Feigl. — *Qualitative Analyse mit Hilfe von Tûpfelreaktionen Zweite Auflage*, Leipzig, 1935.

(38) Van Nieuwenburg et Miss Dulfer. — *A short Manual of systematic Analysis by means of modern drop reactions.* Amsterdam, 1935.

(39) G. Emschwiller et G. Charlot.—Réactions et méthodes nouvelles d'analyse qualitative minérale. *(Act. Scient. et Ind.*, nº 800, Hermann, éditeur, Paris 1939).

(40) R. Delaby et J.-A. Gautier. — Analyse minérale qualitative à l'aide des stilliréactions. Masson, éditeur, Paris 1940.

(41) J. Barbaudy. — *Traité de Chimie Minérale de P. Pascal*, **1**, 383, 1931.

(42) Besson et Rosset. — *C.R.* **142**, 633, 1906.

TABLE DES MATIERES

Page

Introduction 5

Chapitre I

Nouvelle méthode de dosage des azotites 7

Chapitre II

Etude sur la réduction de l'azotate de sodium par divers métaux 15

Calcium 18

Cuivre 24

Fer 26

Aluminium 26

Chapitre III

I. — *Nouvelle méthode de préparation de l'oxyde d'azote NO.* 28

II. — *Préparation de l'oxyde diazotique N^2O* 34

Chapitre IV

Action des solutions de dioxyde d'azote NO^2 dans les o- et m- nitrotoluène sur quelques métaux et oxydes métalliques 36

Mercure 40

Oxyde de mercure bivalent 42

Cuivre réduit 44

Nickel réduit 47

Résumé et conclusions 48

Publications relatives à ce travail 51

Bibliographie 52

SECONDE THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

DOSAGE ELECTROLYTIQUE DU THALLIUM

VU ET APPROUVÉ :
Clermont-Ferrand, le 21 décembre 1942.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
A. DANJON

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Clermont-Ferrand, le 22 décembre 1942,
Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,
A. TERRACHER